

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①0 DE 195 35 934 A 1

②1 Aktenzeichen: 195 35 934.8  
②2 Anmeldetag: 27. 9. 95  
④3 Offenlegungstag: 10. 4. 97

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 09 D 5/20  
C 09 D 175/14  
C 09 D 175/06  
C 09 D 4/02  
C 09 J 7/02  
B 32 B 7/12  
G 02 B 6/44  
D 06 N 7/00

GG 7.8.9

DE 195 35 934 A 1

// (C09D 175/14,171:02)C09D 17/00,7/12,C08G 18/42,65/32,65/28,63/12,63/20,63/19,63/199,63/181,C09J 133/04,175/04, B05D 7/16,7/02,D21H 17/37,C03C 17/32,B05D 7/08,B27N 3/06

⑦1 Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE;  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦4 Vertreter:

U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

⑦2 Erfinder:

Lobert, Martin, Dr., 49074 Osnabrück, DE; Kranig,  
Wolfgang, Dr., 48308 Senden, DE; Kluge-Paletta,  
Werner, 21244 Buchholz, DE; Kreitz, Michael, 21640  
Neuenkirchen, DE; Zöllner, Stephan, Dr., 22043  
Hamburg, DE; Harder, Christian, Dr., 22589  
Hamburg, DE; Szonn, Bodo, 24629 Kisdorf, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

EP 4 07 004

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Haftfähiger Lackfilm-

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lackfilm, bestehend aus

a) einer strahlengehärteten Lackschicht, die 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner, 0 bis 30 Gew.-% Pigmente und 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylesters, 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffe, im Falle der Härtung mit UV-Strahlung 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator enthält und

b) einseitig eine Klebmasse trägt, die freie NCO-Gruppen in der frisch ausgestrichenen Klebmasse aufweist, thermoplastifizierbar ist, insbesondere bei den vorgesehenen Verarbeitungsbedingungen, und die eine ausgeprägt schwache Oberflächen-Klebrigkeit hat.

DE 195 35 934 A 1

Die Erfindung betrifft einen haftfähigen Lackfilm und dessen Herstellung.

Haftfähige Lackfilme sind bekannt. So beschreibt das deutsche Gebrauchsmuster 72 41 096 eine selbsttragende, biegsame Lackschicht in Bahn- oder Blattform, die einseitig mit einer Selbstklebemasse versehen sein kann, abgedeckt mit einem Trennpapier (S. 2, Mitte), wobei an sich bekannte Selbstklebemassen aus Kautschuk/Harz- oder Acrylat-Basis zum Einsatz kommen (S. 3, unten). Wenn auch derartige Produkte ein klassisches Lackieren mit Streichen oder Tauchen und die dabei auftretenden Probleme mit Lösungsmitteln etc. vermeiden, so haben sie für die Praxis doch erhebliche Mängel hinsichtlich ihrer Klebrigkeit, Verarbeitbarkeit und Beständigkeit, und demgemäß haben sich derartige Produkte auch nicht durchsetzen können.

Produkte dieser Art beschreibt auch die DE 30 42 156 C2, nämlich eine übertragbare Lackfolie, bei der insbesondere Acrylatharzlacke auf einem Trägerfilm aufgebracht sind, von dem diese dann auf den zu lackierenden Hintergrund übertragen werden können, wobei eine wachsartige Trennschicht ein Ablösen von dem Trägerfilm erleichtern soll, während ein selbstklebender Klebstoff zum Aufkleben des Lacks verwendet wird (Sp. 4, Z. 31 ff.). Auch diese Produkte zeigen die obengenannten Mängel.

Aus dem deutschen Gebrauchsmuster G 81 30 861 ist ein mehrschichtiges Etikett bekannt, das aus einer dünnen und einer dicken Lackschicht besteht, beide elektronenstrahl-gehärtet und lösungsmittelfrei aufgetragen, wobei die beiden Lackschichten einen guten Farbkontrast aufweisen. Mittels eines Lasers kann die obere Lackschicht durchgebrannt werden, so daß die untere Lackschicht in Kontrastfarbe zur oberen sichtbar wird, als Schriftzug oder dergleichen. Aufgeklebt werden kann ein solches Etikett mittels eines Haftklebers, Heißklebers oder Reaktivklebers (S. 2, Z. 18), wobei Haftkleber bevorzugt eingesetzt werden. Zum Lackieren von Oberflächen sind derartige Produkte jedoch weniger geeignet.

Aus der EP 230.364 B1 sind Verbundstoffe zum Übertragen von Anstrichstoffen bekannt, bei denen ein mindestens teilweise wärmeaktivierbarer Klebstoff eingesetzt wird, mit spezifischem Glasumwandlungspunkt und Elastizitätsmodul. Nachteilig ist bei diesen Produkten, daß sie nicht strahlenhärtbar sind.

Auch die EP 283.651 B1 beschreibt Lackschichten und Lackfolien, bei denen der Lack in mehreren Schichten auf eine strahlungsdurchlässige Kunststoffolie aufgebracht und durch Bestrahlung durch diese Folie hindurch gehärtet wird. Diese recht aufwendig ausgestalteten Lackfolien können mit einer Haftschrift (S. 4, Z. 22/23) versehen sein, die freie chemisch reaktive Gruppen und Kunstharz oder Kunststoff enthält, insbesondere mit einem Gemisch aus Polyisocyanat und Hexamethylentetramin und einem OH-Gruppen haltigen PVC-Copolymerisat (S. 5, Z. 16—24). Nachteile solcher Produkte sind wie folgt zusammenzufassen:

- Uni-Farben erfordern einen Zweischichtenaufbau.
- Deckschichten werden mit lösemittelhaltigen Lacken erzeugt,
- Deckschichten ebenfalls.
- Durch Walzenauftragsverfahren ist eine Vorzugsrichtung der Strukturierung unvermeidbar.

— Es sind nicht Mattgrade erreichbar, da die Strukturierung über der Deckschicht erzeugt wird und durch das Auftragen der Druck- und der transparenten Schicht nivelliert wird.

— Die transparente Schicht wird nicht besonders durch das Verfahren gegen äußere Verschmutzung geschützt. Reinraumbedingungen sind erforderlich.

Die EP 547.506 A1 beschreibt ein Verfahren zum Aluminium-Beschichten, wobei ein Mehrschicht-Verbund auf einer Trägerfolie aufgebaut wird. Schließlich wird eine Kleberschicht aufgetragen (Sp. 4, Z. 45—53), basierend auf Epoxid, Polyester, Polyurethan, Acrylat, Harzstoff oder dergleichen, wobei auch genügend Vernetzer eingesetzt wird.

Aufgabe der Erfindung war es, einen haftfähigen Lackfilm zu schaffen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht in dem Maße aufweist.

Demgemäß betrifft die Erfindung einen haftfähigen Lackfilm bestehend aus

- a) einer strahlengehärteten Lackschicht, die 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxyfunktionellen(meth)acrylesters, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner, 0 bis 30 Gew.-% Pigmente 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffe, und im Falle der Härtung mit UV-Strahlen 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator enthält, und
- b) einseitig eine Klebemasse trägt, die freie NCO-Gruppen in der frisch ausgestrichenen Klebemasse aufweist, thermoplastifizierbar ist, insbesondere bei den vorgesehenen Verarbeitungsbedingungen und die eine ausgeprägt schwache Oberflächen-Klebrigkeit hat.

Im folgenden werden die Bestandteile der Lackschicht und der Klebemasse im Detail beschrieben:

#### Urethanacrylat

Die erfindungsgemäßen Urethanacrylate bestehen vorzugsweise aus 30 bis 45 Gew.-% Polyester, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Katalysatoren, 0,05 bis 0,1 Gew.-% Stabilisatoren, 10 bis 20, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 15 bis 25, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Reaktivverdünner und 20 bis 35, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% einer Diisocyanatkomponente.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester bestehen aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% Alkohol und 20 bis 50, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Säure sowie 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen.

Die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharze erfolgt in bekannter Weise durch Veresterung von mehrwertigen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren. Anstelle der freien Säure können auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden. Für die Herstellung

der Polyester geeignete Alkohole sind beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol-1,2, Propylenglycol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol sowie Triole, wie z. B. Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Tris-2-hydroxyethylisocyanurat.

Weiterhin sind cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanole und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, aromatische Alkohole, wie 1,3-Xylyldiol sowie Phenole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) geeignet.

Bevorzugt eingesetzt werden Mischungen von Trimethylolpropan, Triethylenglycol, Cyclohexandimethanol.

Geeignet sind auch zweiwertige aliphatische Alkohole, wie Hexandiol-1,4, Hexandiol-1,6, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4. Dimethylolcyclohexan, dreiwertige Alkohole, wie Trimethylolbutan, vierwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, wie höherwertige Alkohole, wie Di-(trimethylolpropan), Di-(pentaerythrit) und Sorbitol.

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure sowie deren veresterbare Derivate, wie z. B. die Anhydride, soweit sie existieren, und die niederen Alkylester der genannten Säuren, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl- und Octylphthalate, -terephthalate und -isophthalate. Einsetzbar sind sowohl die Halbester, die Dialkylester als auch Mischungen dieser Verbindungen. Einsetzbar sind auch die entsprechenden Säurehalogenide dieser Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Adipinsäure.

Für die Herstellung des Urethanacrylats geeignet sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) und Isophorondiisocyanat, Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat sowie die in der EP-A-204 161, Spalte 4, Zeilen 42 bis 49 beschriebenen, von Dimerfettsäuren abgeleiteten Diisocyanate.

Bevorzugt wird Isophorondiisocyanat an den hydroxyfunktionellen Polyester addiert. Durch Addition von hydroxylgruppenhaltigen Acrylestern bzw. Methacrylestern, wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxybutylacrylat an isocyanatgruppenhaltige Mono- bzw. Oligomere werden die Polyurethanacrylate bzw. methacrylate erhalten.

Damit bei der Additionsreaktion keine unerwünschte Polymerisation stattfindet, werden dem Reaktionsgemisch im allgemeinen Polymerisationsinhibitoren als Stabilisatoren zugesetzt. Zu den geeigneten Polymerisationsinhibitoren gehören bekannte Produkte, wie substituierte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, Hydrochinone, wie Methylhydrochinone, und Thioether, wie Thiodiglykol oder Phenothiazin.

#### Polyetheracrylat

Das erfindungsgemäß verwendete Polyetheracrylat besteht aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% eines Polyetherpolyols, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen.

Vorzugsweise handelt es sich um Polyetherpolyole mit einer OHZ von 290 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 800 und einer Viskosität von 500 mPas.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyether, die mit

Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, werden durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963) erhalten. Die zum Einsatz gelangenden Etheralkohole weisen im allgemeinen einen Ethoxylierungsgrad von 10 bis 20, vorzugsweise von 13 bis 17 auf. Vorzugsweise kommt ethoxyliertes Erythrit mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, vorzugsweise 700 bis 900 zum Einsatz. Ein Beispiel ist Pentaerythrit verestert mit 15 Ethoxyeinheiten.

#### Reaktivverdünner

Die strahlenhärtbaren Überzugsmittel können je nach Viskosität der Ester Reaktionsverdünner, vorzugsweise für den Einsatz in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln bekannte copolymerisierbare Verbindungen enthalten z. B. (Meth)-Acrylsäureester, insbesondere Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat, Phenoxyethylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinyl-, Essig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Monomere mit mehr als einer Doppelbindung pro Molekül, z. B. Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Trimethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat, 1,6-Hexamethylenglycoldiacrylat, 1,10-Decamethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythritetraacyrat und Pentaerythrittriacyrat sowie die entsprechenden Methacrylate. In Betracht kommen auch die ethoxylierten oder propoxylierten Derivate sowie die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyldiacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Ganz besonders bevorzugt eingesetzt werden Isobornylacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Acrylsäureester von ethoxyliertem Pentaerythrit.

Durch den Zusatz ethylenisch ungesättigter Verbindungen werden die Viskosität und die Aushärtgeschwindigkeit der Überzugsmassen sowie die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtung gesteuert, wie dies dem Fachmann geläufig ist und beispielsweise in der EP-A-223 086 beschrieben ist und auf die wegen weiterer Einzelheiten verwiesen wird.

Der in den erfindungsgemäßen Überzugsmassen üblicherweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmassen, eingesetzte Photoinitiator variiert mit der zur Härtung der Beschichtungsmittel eingesetzten Strahlung (UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, sichtbares Licht). Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Überzugsmassen mittels Elektronenstrahlung gehärtet. In Falle des Einsatzes von UV-Strahlung wer-

den üblicherweise Photoinitiatoren auf Ketonbasis eingesetzt, beispielsweise Acetophenon, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Hydroxypropylphenylketon, m-Chloroacetophenon, Propiophenon, Benzoin, Benzil, Benzildimethylketal, Anthrachinon, Thioxanthon und Thioxanthon-Derivate und Triphenylphosphin u. ä. sowie Mischungen verschiedener Photoinitiatoren.

#### Weitere Zusatzstoffe

Außerdem können die Überzugsmassen ggf. noch Pigmente und lackübliche Füllstoffe, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Erstere werden in Mengen von 0 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Der Anteil an lacküblichen Füllstoffen beträgt 0 bis 10 Gew.-%. Hilfs- und Zusatzstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, eingesetzt. Beispiele für derartige Stoffe sind Verlaufsmittel, Weichmacher, Entschäumer sowie insbesondere Haftvermittler. Als Haftvermittler werden dabei Alkoxysilane, wie beispielsweise N- $\beta$ -Aminoethyl-, -Aminopropyltrimethoxysilan, -Aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl- $\beta$ -aminopropyltrimethoxysilan oder triaminomodifiziertes Propyltrimethoxysilan (z. B. Haftvermittler DYNASLYAN®, "Typ TRIAMO", Handelsprodukt der Dynamit Nobel Chemie) eingesetzt.

Als zusätzliche Haftvermittler können 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylsäureesters verwendet werden. Beispiele sind  $\beta$ -carboxyethylacrylat und EBECRYL 169 oder 170 zu beziehen über UCB, S.A., Drogenbos, Belgien.

#### Anwendung der Lackfilme

Die Härtung der Lackfilme wird mittels Strahlung, bevorzugt mittels Elektronenstrahlung durchgeführt. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt direkt nach dem Auftragen oder nach dem Verdunsten von anwesendem Wasser mittels UV- oder Elektronenstrahlen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA-Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, Seiten 79–111) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Der erfindungsgemäße haftfähige Lackfilm eignet sich besonders zum Beschichten von Planen und schwach dreidimensional geformten Oberflächen unter Einsatz einer heißen Presse. Dabei gibt es keine Verwendung von flüssigen Lacken an üblichen Lackieranlagen und damit keine kostenintensiven Maßnahmen, wie z. B. Rückgewinnung oder Verbrennung von Lösungsmitteln und keine Probleme für die Handhabung, den Transport, die Lagerung und die Entsorgung von Gefahrstoffen und für den Personenschutz. Im Vergleich mit folienbeschichteten Gegenständen wird eine Erhöhung des anwenderischen und des ideellen Wertes derselben durch Verbesserung der Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit und der Erzeugung einer Oberfläche mit einem lacktypischen Aussehen und Griff er-

reicht. Es ergibt sich zudem eine weitgehende Vermeidung der Belastung der Raumluft mit retendierten Lösungsmitteln und Monomeren bei Anwendung der mit haftfähigem Lackfilm beschichteten Gegenstände durch die Verwendung strahlenhärtbarer Lacke insbesondere elektronenstrahlhärtbarer Lacke.

Der erfindungsgemäße Lackfilm eignet sich besonders für die Beschichtung von Werkstücken aus z. B. MDF (Mittel-Dichte-Faserplatte) und erfüllt in der Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68 861 Teil 1 die Bedingungen der Beanspruchungsgruppe 1A gegen Aceton, mindestens jedoch die der Beanspruchungsgruppe 1B. In der Gitterschnitt-Prüfung nach DIN 53 151 wird mindestens der Kennwert Gt 2C erreicht, und die Flexibilität reicht aus, um, ohne zu brechen, um eine gerundete Kante heißgepreßt werden zu können.

#### Kleber

Die Verbindung der auf dem freitragenden Lackfilm liegenden Haftsicht (Kleber) zum freitragenden Lackfilm einerseits und zur Oberfläche des Werkstückes andererseits ist nach der Heißverpressung des haftfähigen Lackfilmes so fest, daß beim ruckartigen Abziehen eines mit Andruck aufgeklebten und 72 Stunden darauf belassenen Selbstklebebandes kein Adhäsionsbruch stattfindet.

Der verwendete Acrylat-Kleber ist insbesondere ein nach innen vernetzbares und nach außen durch Beimischung eines polyfunktionellen Isocyanates reaktiv eingestelltes Copolymerisat aus weichmachenden und hartmachenden Acrylatmonomeren mit einer ausgeprägt schwachen Oberflächenklebrigkeit (controlled tack).

Der Kleber kann auf den ausgehärteten Lackfilm aufgetragen werden durch Verstreichen aus Lösung an einer Beschichtungsanlage mit einem Beschichtungs rakel und Verdampfen der Lösungsmittel in einem Trocknungskanal.

Eine gute Haftung des Klebers zum Lack kann erreicht werden durch Abmischung des Klebers mit 0,5 bis 3, insbesondere 1–2 Gew.-% eines Isocyanates mit einem Isocyanatgehalt von 20 bis 24 Gew.-% und partielle Reaktion des Isocyanates mit freien funktionellen Gruppen des Lackes während der Trocknung des Klebers auf der Lackoberfläche und während der Lagerung des fertigen Produktes. Als freie funktionelle Gruppen des Lackes haben sich OH-Gruppen, vorzugsweise COOH-Gruppen, als am wirksamsten erwiesen. Es hat sich zur Verbesserung der Verankerung des Acrylat-Copolymerisates auf dem Lack weiterhin als vorteilhaft gezeigt, wenn dieses in einem Lösungsmittel gelöst wird, welches die Lackoberfläche während der Beschichtung anquillt. Als Lösungsmittel in diesem Sinne eignen sich insbesondere Ketone.

Die Haftung des Klebers auf der Lackoberfläche wird vorteilhaft durch eine Coronavorbereitung derselben verbessert.

Eine ausreichende Haftung des mit einem Kleber ausgerüsteten Lackfilmes zum Substrat (Werkstückoberfläche) kann erreicht werden durch Heißverpressung auf dem Werkstück bei einer Temperatur von 120 bis 160°C, vorzugsweise 135 bis 150°C, bei einem Druck von 10 bis 50 bar, vorzugsweise 20 bis 40 bar und über eine Zeitspanne von 1 bis 4 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten.

Die Vernetzung des Klebers kann erfolgen durch Salzbildung aus dem zentralen Metallatom eines Che-

latkomplexes mit den freien Carboxylgruppen der copolymerisierten Acrylsäure bei Temperaturen ab 100°C. Der Anteil an Acrylsäure liegt insbesondere zwischen 3 bis 8 Gew.-%. Als Vernetzungsmittel kann ein mit Titan oder Aluminium gebildeter Innerkomplex auf Basis Acetylaceton Verwendung finden. Davon werden insbesondere 0,1 bis 0,6, vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Gew.-% eingesetzt.

Eine weitere Vernetzung kann erfolgen durch partielle Reaktion des gegebenenfalls in den Kleber eingemischten Isocyanates mit seinen sauren Gruppen.

Die Vernetzung des Klebers soll so hoch sein, daß dieser unter geringen Spannungen, die sich durch die Verpressung im Lackfilm aufbauen können, nicht gesichert wird.

Die verringerte Oberflächenklebrigkeit (controlled tack) des Acrylat-Copolymerisates kann erhalten werden durch Copolymerisation mit etwa 15 bis 50% tertiärem Butylacrylat und/oder 5 bis 30% Methylmethacrylat, je nach gewünschter Ausprägungsstufe des controlled tacks.

### Herstellung

1. Beschichtung eines Hilfsträgers, vorzugsweise Polyesterfolie in einer Stärke von 35 bis 100 µm, vorzugsweise 50 µm, mit einem (elektronen)strahlenhärtbaren Lack in einer Strichstärke von 40 bis 100 µm, vorzugsweise 70 bis 80 µm. Vernetzung des Lackes, insbesondere an einer ESH-Anlage vom Scannertyp bei 50 bis 100 kGy, vorzugsweise 80 Kgy. Die Beschleunigerspannung liegt bei etwa 350 kV.

Der Hilfsträger kann eine glänzende oder matte Oberfläche aufweisen. Dementsprechend wird die spätere Sichtseite des Lackfilms entweder glänzend oder matt ausfallen. Der Hilfsträger kann leicht von der Lackoberfläche abgezogen werden, sollte aber auf dieser insbesondere bis nach der Verpressung des haftfähigen Lackfilmes verbleiben.

2. Beschichtung der freien Lackoberfläche mit einem Kleber in einer Strichstärke von 25 bis 70 µm, vorzugsweise 30 bis 40 µm.

3. Im Falle der Verwendung eines Klebers mit einer klebrigen Oberfläche Abdeckung derselben mit einem antiadhäsiv ausgerüsteten Papier oder einer entsprechenden Folie.

Als Kleber kann auch ein Zweikomponenten-Kaschierkleber eingesetzt werden, insbesondere ein solcher, der im endvernetzten Zustand ein nicht selbstklebendes, schwach vernetztes Polyurethan darstellt, welches noch thermoplastifizierbar ist. Vorzugsweise wird er hergestellt aus einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren, welches mit einem mindestens bifunktionellen Alkoholen auf Ether- oder Esterbasis, vorzugsweise mit einem Polyetherol mit einem Hydroxylgehalt von 20 bis 32% vermischt und nach der Beschichtung in situ auf der Lackoberfläche vernetzt wird. Dabei reagieren die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren partiell mit funktionellen Gruppen der Lackoberfläche.

Der Zweikomponenten-Kaschierkleber stellt insbesondere ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymeres dar, welches mit einem Diol vernetzt wird. Die Vernetzung kann in situ auf der Lackoberfläche partiell während der Trocknung des Klebers, aber hauptsächlich während der Lagerung des fertig hergestellten haftfähigen Lackfilmes stattfinden.

Insbesondere kann als Zweikomponenten-Kaschierkleber ein solcher aus einem mit Diethylenglykol zur Reaktion zu bringenden isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren auf Basis eines Polyesterurethans aus einem aromatischen Isocyanat und einem Isocyanatgehalt von 3 bis 4% eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis Präpolymeres/Diethylenglykol beträgt vorzugsweise 50/1 (Gewichtsteile). Der Zweikomponenten-Kaschierkleber wird vorzugsweise zu 60% in Ethylacetat gelöst/eingesetzt.

Insbesondere ist der Zweikomponenten-Kaschierkleber bereits vor der Verpressung endvernetzt. Seine ausgewogene Vernetzungsdichte bewirkt, daß einerseits während der Verpressung eine genügende Benetzung der Oberfläche des Werkstückes stattfinden kann und andererseits seine Kohäsion bei der Temperatur der späteren Anwendung des Werkstückes ausreichend hoch liegt. Der Zweikomponentenkleber kann auch ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymeres im o.g. Sinne sein, welches mit einem Phenolharz/Epoxyharz-Kondensat vernetzt wird. Dabei erfolgt eine partielle Vernetzung des Klebers während der Trocknung auf der Lackoberfläche und der anschließenden Lagerung des Produktes durch Reaktion der freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren mit den sekundären Hydroxylgruppen des Phenolharz/Epoxyharz-Kondensates. Partiiell reagieren die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren dabei mit den funktionellen Gruppen des Lackes. Die endgültige Vernetzung des bis dahin noch thermoplastifizierbaren Klebers erfolgt bei der späteren Verpressung des Produktes bei höheren Temperaturen durch eine Reaktion der Epoxydgruppen mit den aktiven Wasserstoffatome tragenden Molekülsegmenten des Klebers. Dabei finden ebenfalls haftungsverbessernde Reaktionen zur Lackoberfläche hin statt. Im übrigen wird bezüglich Verarbeitung, Ausgestaltung eingesetzter Produkte und sonstiger Einzelheiten auf die beispielhaften sonstigen Angaben verwiesen.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

### A. Herstellung des Lacks

#### Beispiel 1

39,8 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats, 80-%ig in Phenoxyethylacrylat, 9,9 Teile acryliertes Polyol, 14,9 Teile Isobornylacrylat, 9,9 Teile ethoxyliertes Pentaerythrit-Tetracrylat, 24,9 Teile TiO<sub>2</sub>-Pigment, 0,3 Teile Emulgator, 0,3 Teile Dispergierhilfsmittel.

Die Komponenten werden in den lacktechnisch üblichen Behältern eingewogen und mit einer Dissolver vermengt.

#### Beispiel 2

61,5 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel vorgelegt und bei 50°C mit 13,4 Teilen Polyetheracrylat gemischt. Bei 50°C werden 7,2 Teile Vinylcaprolactam, 10 Teile Isobornylacrylat, in der angegebenen Reihenfolge eingerührt.

Die folgenden Verfahrensschritte werden unter Ausschluß direkten Sonnenlichteinfalls durchgeführt. Bei 50°C 4 Teile aliphatisches Urethanacrylat eingerührt. Anschließend wird mit 3,4 Teilen Isobornylacrylat. Anschließend wird auf eine Viskosität von 6900 +/- 1500 mPa·s (23°C) eingestellt. Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C intensiv gerührt, warm über 1 µm

Filter filtriert und abgefüllt.

### Beispiel 3

64,9 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel vorgelegt. Bei 50°C werden 6 Teile Vinylcaprolactam, 3,8 Teile Tripropylenglycoldiacrylat und 16 Teile Hexandioldiacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Die folgenden Verfahrensschritte werden unter Ausschluß direkten Sonnenlichteinfalls durchgeführt:

Bei 50°C werden aliphatische Urethanacrylate eingerührt (4 Teile) und mit 4,8 Teilen Hexandioldiacrylat auf eine Viskosität von 6500 +/– 1500 mPa·s eingestellt.

Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C intensiv gerührt und über einen 1-µm-Filter filtriert und abgefüllt.

### Beispiel 4

55 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel vorgelegt und bei 50°C mit einem aliphatischen Urethanacrylat (8 Teile) gemischt. Bei 50°C werden 5,5 Teile Tripropylenglycoldiacrylat, 7 Teile Vinylcaprolactam, 16 Teile Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt.

Unter Ausschluß von direktem Sonnenlichteinfall werden bei 50°C 4 Teile aromatisches Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Unter Ausschluß von direktem Sonnenlichteinfall werden bei 50°C 4 Teile aromatisches Urethanacrylat eingerührt und mit 4 Teilen Isobornylacrylat auf eine Viskosität von 7500 +/– 1500 mPa·s eingestellt. Die Harzlösung wird noch bei 50°C eine Stunde gerührt, warm über einen 1 µm Filter abfiltriert und abgefüllt.

### Beispiel 5

54,3 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylat werden in einem Kessel vorgelegt und bei 50°C mit 7,9 Teilen aliphatischem Urethanacrylat gemischt. Bei 50°C werden 5,3 Teile Tripropylenglycoldiacrylat, 7 Teile Vinylcaprolactam, 17 Teile Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Unter Ausschluß von Sonnenlicht wird bei 50°C ein Photoinitiator eingerührt (4 Teile) und mit 4 Teilen Isobornylacrylat auf eine Viskosität von 7500 +/– 1500 mPa·s eingestellt.

Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C intensiv gerührt, warm über einen 1 µm Filter abfiltriert und abgefüllt.

### B. Herstellung des Lackfilms

1. Eine matte Polyethylenterephthalatfolie mit einem bei einem Einstrahlungswinkel von 60° gemessenen Reflektometerwert von 35 und einer Stärke von 50 µm wird an einer Beschichtungsanlage mittels eines Rakels mit einem lösungsmittelfreien, elektronenstrahlhärtbaren Lack gemäß den Beispielen 1–5 in einer Strichstärke von 80 µm beschichtet.
2. Die mit dem flüssigen, lösungsmittelfreien Lack beschichtete Polyethylenterephthalatfolie wird einer Elektronenstrahlanlage vom Scannertyp zugeführt, wo der Lack ungekühlt unter Inertgas mit 80 kGy bei einer Beschleunigerspannung von 350 kV gehärtet wird.
3. Die freie Lackoberfläche des erhaltenen, leicht

lösbaren Lack/Folienverbundes wird entweder inline sofort oder separat mittels eines Rakels mit einem Kleber in einer Strichstärke von 30 µm beschichtet. Vor dem Auftragen des Klebers wird die Lackoberfläche einer Coronavorbehandlung unterzogen.

4. Der Kleber stellt ein Acrylat-Copolymerisat aus n-Butylacrylat mit 5 Gew.-% Acrylsäure dar. Um die störende Oberflächenklebrigkeit zu verhindern, werden die Monomere copolymerisiert mit 20 Gew.-% tert.-Butylacrylat und 15 Gew.-% Methylmethacrylat. Zur inneren Vernetzung des Klebers wird dem Copolymerisat eine Menge von 0,4 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat zugesetzt und zur Erhöhung der Reaktivität gegenüber der Lackoberfläche wird der Abmischung 1% eines polyfunktionellen, durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat hergestellten Polyisocyanates mit einem Isocyanatgehalt von 21 Gew.-% beige-fügt. Der Kleber wird als 20 Gew.-%ige Lösung eingesetzt und enthält als Lösungsmittel Aceton und Isopropanol im Verhältnis 3 : 1.

5. Der mit einem Kleber beschichtete Lack durchläuft anschließend einen Trocknungskanal, in dem über eine Zeitspanne von 1 bis 4 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 100°C die Verdampfung der Lösungsmittel stattfindet.

6. Der getrocknete, lediglich anvernetzte und noch weitgehend isocyanatreaktive Kleber wird mit einem silikonisierten Papier oder mit einer silikonisierten Polyethylenfolie abgedeckt.

7. Das erhaltende Verbundprodukt wird zur Rolle gewickelt und kann gelagert werden. Während der Lagerung findet die haftungsverbessernde Reaktion des im Kleber vorhandenen freien Isocyanates mit den funktionellen Gruppen des Lackes statt.

### C. Beschichtungsbeispiel

Ein so hergestellter haftfähiger Lackfilm kann, wie folgt, dauerhaft mit der Oberfläche einer mitteldichten Faserplatte verbunden werden:

1. Der haftfähige Lackfilm wird auf die Größe des zu beschichtenden Werkstückes zugeschnitten.
2. Das Abdeckpapier oder die Abdeckfolie werden entfernt.
3. Der haftfähige Lackfilm wird mit der Kleberseite auf die zu beschichtende Seite des Werkstückes aus mitteldichter Faserplatte gelegt. Da der Kleber einen controlled tack aufweist, läßt sich der haftfähige Lackfilm leicht positionieren und korrigieren. Die Polyesterfolie wird nicht von der Sichtseite des Lackes entfernt.
4. Jetzt wird der haftfähige Lackfilm mittels einer Flachpresse 3 Minuten bei 40 bar und 150°C auf die mitteldichte Faserplatte gepreßt. Das anvernetzte, aber noch fließfähige und unter der Druckanwendung die Oberfläche des Werkstückes benetzende Acrylat-Copolymerisat erfährt im Laufe der Verpressung bei der genannten Temperatur seine eigentliche Vernetzung und somit die für den späteren Gebrauch des Werkstückes erforderliche Kohäsion.
5. Nach der Verpressung und dem Abkühlen des Werkstückes kann die matte Polyesterfolie von der Sichtseite des Lackes abgezogen werden. Es empfiehlt sich allerdings, die Polyesterfolie auch wäh-

rend der weiteren Handhabung des beschichteten Werkstückes noch nicht von der Lackoberfläche zu entfernen, da sie diese bis zur Endanwendung in idealer Weise schützen kann.

6. Man erhält ein lackiertes Werkstück mit fehlerfreier, matter Oberfläche, welche die genannten Anforderungen erfüllt.

### Patentansprüche

1. Haftfähiger Lackfilm bestehend aus
  - a) einer strahlengehärteten Lackschicht, die 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner 0 bis 30 Gew.-% Pigmente, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxy-funktionellen (Meth)acrylesters, 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffe, im Falle der Härtung mit UV-Strahlen 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator enthält und
    - b) einseitig eine Klebmasse trägt, die freie NCO-Gruppen in der frisch ausgestrichenen Klebmasse aufweist, thermoplastifizierbar ist, insbesondere bei den vorgesehenen Verarbeitungsbedingungen und die eine ausgeprägt schwache Oberflächenklebrigkeit hat.
2. Lackfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivverdünner Vinylcaprolactam, Tripropylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat oder Isobornylacrylat und/oder Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritetraacrylat oder ethoxylierte oder propoxylierte Derivate enthält.
3. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Urethanacrylat aus 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% Polyester, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Katalysator, 0,05 bis 0,1 Gew.-% Stabilisator, 10 bis 20, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 15 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Reaktivverdünner und 20 bis 35, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Diisocyanatkomponenten besteht.
4. Lackfilm nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% Alkohol und 20 bis 50, vorzugsweise bis 30 bis 45 Gew.-% Säure sowie 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen besteht.
5. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetheracrylat aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-%, eines Polyetherpolyols, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen besteht.
6. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherpolyol aus einem ethoxyliertem Erythrit mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, vorzugsweise 700 bis 900 besteht.
7. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebmasse ein Acrylat-Kleber ist, bestehend aus einem nach innen vernetzbaren und nach außen reaktiven Copolymerisat aus weichmachenden und hartmachenden Acrylatmonomeren.
8. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebmasse ein Zweikomponenten-Kaschierkleber ist, insbesondere ein im endvernetzten Zustand nicht-selbstklebendes, schwach vernetztes Polyurethan, welches noch plastifizierbar ist.
9. Lackfilm nach einem der Ansprüche 1—8 dadurch gekennzeichnet, daß die Lackschicht freie funktionelle Gruppen, insbesondere OH- und/oder COOH-Gruppen aufweist.
10. Lackfilm nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylat-Kleber 2,5—8, insbesondere 2,5—5 vor allem 5 Gew.-% Acrylsäure enthält.
11. Lackfilm nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylat-Kleber 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% copolymerisiertes tert.-Butylacrylat und/oder 5 bis 30, insbesondere 10 bis 15 Gew.-% copolymerisiertes Methylmethacrylat enthält.
12. Lackfilm nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylat-Kleber 0,1—0,6, insbesondere 0,1—0,4 Gew.-% eines Metall-Chelat-Komplexes, insbesondere eines Titan- oder Aluminium-Chelat-Komplexes, vor allem Aluminium-Acetylacetonat enthält.
13. Lackfilm nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylat-Kleber 0,5—3, insbesondere 1—2 Gew.-% eines polyfunktionellen Polyisocyanats, insbesondere eines durch Trimerisierung von Hexamethylen-diisocyanat erhältlichen Polyisocyanats, mit einem Isocyanat-Gehalt von 20—24 Gew.-% enthält.
14. Verfahren zur Herstellung eines haftfähigen Lackfilms nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hilfsträger mit einem strahlenhärtbaren Lack beschichtet wird, der Lack durch Strahlung gehärtet wird, worauf die freie Lackoberfläche mit einem Kleber beschichtet und ggf. mit einer antiadhäsiven Abdeckung versehen wird, während der Hilfsträger ggf. noch vor der Kleber-Beschichtung oder auch danach, vorteilhaft aber erst nach dem bestimmungsgemäßen Verkleben des Lackfilms entfernt wird.
15. Verwendung der Überzugsmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von Metall, Kunststoff, Papier, Pappe, Holz, Glas und Glasfaser.

